



⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 42 01 615 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**B 28 B 1/30**  
B 28 B 1/00  
B 01 J 2/16  
C 04 B 35/00

⑳ Aktenzeichen: P 42 01 615.0  
㉔ Anmeldetag: 22. 1. 92  
㉕ Offenlegungstag: 29. 7. 93

DE 42 01 615 A 1

㉑ Anmelder:  
Tridelta AG, O-6530 Hermsdorf, DE

㉒ Erfinder:  
Dobras, Peter, Dr., O-6530 Hermsdorf, DE; Schöps,  
Wolfgang, Dr., O-6530 Hermsdorf, DE; Beer, Hans,  
O-6530 Hermsdorf, DE; Lübke, Manfred, O-6530  
Hermsdorf, DE; Pelikan, Dieter, O-5300 Weimar, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung von keramischen Kugeln

⑤⑦ Zur Herstellung keramischer Kugeln im Durchmesserbereich von ca. 0,5 bis ca. 2 mm mit relativ hoher mechanischer Festigkeit wird von einem Vorlagematerial mit einer Korngröße von 25 bis 50% des angestrebten Kugeldurchmessers ausgegangen, das in einer ersten Etappe in der Wirbelschicht auf die annähernd doppelte Korngröße aufgebaut wird. In einer zweiten Etappe wird das so behandelte Material mit hoher Verweilzeit durch Aufdüsen einer dünnen keramischen Suspension mit einem Feststoffgehalt  $\leq 30$  Masse-% auf den endgültigen Kugeldurchmesser gebracht.

DE 42 01 615 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Kugeln im Durchmesserbereich von ca. 0,5 bis ca. 2 mm mit hoher Sphärizität aus keramischem Material, beispielsweise zur Verwendung als Mahlkörper, als Strahlmaterial zur Oberflächenvergütung oder auch als Kugelspitzen für Schreibgeräte.

Neben der herkömmlichen keramischen Formgebung durch Pressen bieten sich verschiedene andere Methoden zur Herstellung keramischer Kugeln an.

Bei der Granulierung mit dem Granulierteller bereiten geringe Korngrößen Schwierigkeiten und die erzielbare Korndichte ist zu gering. Die Methode des Aufschmelzens keramischer Werkstoffe und das anschließende Abtropfen ist wegen des Energieaufwandes zu teuer. Die Herstellung eines Vorproduktes nach dem Sol-Gel-Verfahren und das anschließende Abtropfen in eine wasserentziehende Flüssigkeit ist wegen der starken Abhängigkeit von der Viskosität nur schwer zu beherrschen.

Außerdem ist es bekannt, zum Herstellen kugelförmiger Teilchen das Sprühtrocknungsverfahren und das Schnellrührgranulationsverfahren einzusetzen. Die durch das Sprühtrocknungsverfahren hergestellten Teilchen haben eine einer vollkommenen Kugel ähnliche Form. Aufgrund der verhältnismäßig geringen Massendichte und der guten Rieselfähigkeit läßt sich dieses Produkt als Preßgranulat sehr gut einsetzen. Ohne zusätzlichen Preßvorgang ist jedoch eine Weiterverarbeitung des sogenannten Hohlkorns zu kugelförmigen Produkten nicht möglich, wenn besondere Festigkeitsanforderungen gestellt werden. Hinzu kommt, daß die Partikelgröße stark von der Anlagendimension abhängt.

Mit dem Schnellrührgranulationsverfahren lassen sich zwar Teilchen mit einem Durchmesser  $\leq 100 \mu\text{m}$  in einer relativ kleinen Vorrichtung herstellen, jedoch ist die erzielte Kugelform stark von den spezifischen physikalischen Eigenschaften des Materials — vor allem von der Wasseradsorption — abhängig.

Des weiteren sind Verfahrenswesen bekannt, bei denen zunächst kugelförmige Teilchen mit einer Kern-Mantel-Struktur gebildet werden und danach die Ummantelung dieser Teilchen wieder entfernt wird. Dies erfolgt durch Dispergieren einer wäßrigen Phase mit pulverförmigem Keramikmaterial in einer Polymermaterial enthaltenden öligen Phase unter Bildung einer Wasser-in-Öl-Emulsion.

Nach Aushärtung des Polymermantels werden die ummantelten kugelförmigen Keramikteilchen gesintert, wobei die Ummantelung der Teilchen verbrennt (DE-OS 38 31 265). Derartige Keramikugeln sind als Füllmaterialien unterschiedlichster Art, als Träger in Arzneimittelabgabesystemen und für weitere Anwendungsfälle geeignet, sofern an die mechanische Festigkeit keine besonders hohen Ansprüche gestellt werden.

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von keramischen Kugeln mit hoher Sphärizität anzugeben, das im Gegensatz zum Stand der Technik die Herstellung relativ großer kugelförmiger Keramikteilchen mit hoher Festigkeit erlaubt.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß eine dünne keramische Suspension mit einem Feststoffgehalt  $\leq 30 \text{ M\%}$  in einer Wirbelschicht auf ein Vorlagematerial verdüst und bei hoher Verweilzeit kugelförmige Granalien mit hoher Packungsdichte aufgebaut werden. Die Herstellung des Vorlagematerials (Hold-up) und der Aufbau des Vorlagematerials auf den endgültigen Durchmesser erfolgt in zwei getrennten Etappen, wie durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs dargelegt ist.

Die mit der Erfindung erzielbaren Vorteile bestehen darin, daß sich massenfertigungsgerecht keramische Kugeln mit einer Sphärizität  $\geq 0,85$  aus den verschiedensten keramischen Werkstoffen für die unterschiedlichsten Anwendungsfälle herstellen lassen.

Die Sphärizität wird hierbei folgendermaßen definiert:

$$\text{Sphärizität} = 1 - \frac{\Delta d}{d}$$

mit

$\bar{d}$  = arithmetischer Mittelwert des Durchmessers  
 $d$  = Abweichung zwischen größtem und kleinstem Durchmesser.

An zwei Ausführungsbeispielen soll die Erfindung näher erläutert werden.

#### Beispiel 1

Ein Werkstoff der Verschleißkeramik auf Basis  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (96 M%) wird unter Zusatz von Bindemitteln (1,5 M% PVA) in einem Rührwerksbehälter verschlickert. Der Feststoffgehalt des Schlickers beträgt 25 M%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoff. Dieser Schlicker wird über eine Kolbenmembranpumpe bei einem Druck von 1,5 ... 2 MPa auf ein Wirbelbett gesprüht, welches aus Vorlagematerial einer Korngröße von 0,5 mm besteht. Das Vorlagematerial wurde nach dem Brikettier-Sieb-Verfahren hergestellt. Als Wirbelreaktor wird eine Baugröße von 50 kg/h Wasserverdampfung und 400 mm Rostdurchmesser verwendet. Es entstehen in der ersten Etappe Granalien mit geringerer Sphärizität und einer Korngröße von 0,7 ... 0,9 mm.

In der 2. Etappe wird das abgesiebte Material als Vorlagematerial verwendet und der Granuliertropfen weitergeführt bis zu einer mittleren Korngröße von 1,5 mm. Der Bindemittelgehalt wird so gewählt, daß bei Erreichen einer mittleren Verweilzeit ein Gleichgewicht zwischen Kornaufbaugranulierung und Abrieb der Granalien infolge gegenseitiger Berührung in der Wirbelschicht besteht und dabei Kugeln in verbesserter Sphärizität ausgetragen werden.

# DE 42 01 615 A1

Granulierbedingungen im einzelnen sind folgende:

## Etappe 1: Vorgranulierung

Hold up:	18 kg, $d_K = 0,5 \text{ mm}$	5
Temperatur in der Wirbelschicht	$100^\circ \text{C}$	
Wirbelgeschwindigkeit	$0,8 \text{ m/s}$	
Klassierluftgeschwindigkeit	$3,1 \text{ m/s}$	
Feststoffgehalt des Schlickers	$35 \text{ M\%}$	
Wirbeldichte	$480 \text{ kg/m}^3$	10
mittlere Verweilzeit	$91 \text{ min}$	
Durchsatz	$11,4 \text{ kg/h}$	
Zwischenprodukt		
Granulatgröße	$0,8 \dots 0,9 \text{ mm}$ (abgesiebt)	15
Schüttdichte	$1,14 \text{ g/cm}^3$	
Feuchtigkeit	$< 1\%$	

## Etappe 2: Fertiggranulierung

Hold up:	18 kg Zwischenprodukt gemäß Etappe 1	20
Temperatur in der Wirbelschicht	$130^\circ \text{C}$	
Wirbelgeschwindigkeit	$0,9 \text{ m/s}$	25
Klassierluftgeschwindigkeit	$3,5 \text{ m/s}$	
Feststoffgehalt des Schlickers	$20 \text{ M\%}$	
Wirbeldichte	$430 \text{ kg/m}^3$	
mittlere Verweilzeit	$84 \text{ min}$	30
Durchsatz	$12,8 \text{ kg/h}$	
Produkt		
Granulatgröße	$1,25 \dots 1,6 \text{ mm}$ (abgesiebt)	
Schüttdichte	$1,28 \text{ g/cm}^3$	
Feuchtigkeit	$< 1\%$	35
Sphärizität	$0,85$	

Anschließend erfolgt die Sinterung. Die so erhaltenen Kugeln sind als Mahlkörper, Kugeln für Schreibgeräte und andere Anwendungen nach entsprechender Finishbearbeitung gut geeignet. Lunker sind nach dem Sintern an den Kugeln nicht feststellbar. 40

## Beispiel 2

Ein Werkstoff der Zusammensetzung  $80\% \text{ Al}_2\text{O}_3$  und  $20\% \text{ Erdalkali- und Alkalisilikate}$  wird aus den Rohstoffen Tonerde, Kaolin, Ton und Feldspat in einer Trommelmühle naß aufbereitet und dabei gleichzeitig mit dem Bindemittel ( $2\% \text{ PVA}$ ) versetzt. Zur Verbesserung der Sprühfähigkeit und zur Verringerung der Viskosität erfolgt die Zugabe eines Verflüssigungsmittels. 45

Ein Teil des Materials wird zur Herstellung von Hold up verwendet, in dem es in einer Filterpresse entwässert, getrocknet und einem Siebgranulator mit Korngröße  $100 \dots 250 \mu\text{m}$  zugeführt wird. 50

Dieses Material wird in die Wirbelkammer eines Wirbelschichtgranulators gegeben und dem oben aufbereiteten Schlicker über Vorlagebehälter, Dosierpumpe und 2-Stoffdüse besprüht. Bei einer Wirbelgeschwindigkeit von  $u = 0,5 \dots 0,7 \text{ m/s}$  werden Granalien mit einem Durchmesser von  $0,2$  bis  $0,3 \text{ mm}$  aufgebaut. Die hierdurch erhaltenen Granalien entsprechen noch nicht der geforderten Sphärizität, so daß sich ein weiterer Aufbauprozess mit verdünntem Schlicker der Etappe 1 anschließt. Mit dieser Etappe 2 erreicht man einen Durchmesser von  $0,5 \dots 0,6 \text{ mm}$  bei einer Sphärizität von  $0,85$ . 55

Die Granulierbedingungen im einzelnen sind folgende:

## Etappe 1: Vorgranulierung

Hold up:	$15 \text{ kg}, d_K = 0,2 \dots 0,3 \text{ mm}$	60
Temperatur in der Wirbelschicht	$110^\circ \text{C}$	
Wirbelgeschwindigkeit	$0,5 \text{ m/s}$	
Feststoffgehalt des Schlickers	$40 \text{ M\%}$	
Wirbeldichte	$250 \text{ bis } 315 \text{ kg/m}^3$	65
mittlere Verweilzeit	$60 \text{ min}$	

## Etappe 2: Fertiggranulierung

	Hold up:	Material aus Etappe 1 (15 ... kg)
5	Temperatur in der Wirbelschicht	130°C
	Wirbelgeschwindigkeit	0,6 m/s
	Feststoffgehalt des Schlickers	20 M%
	Wirbeldichte	250 bis 315 kg/m <sup>3</sup>
10	Klassierluftgeschwindigkeit	2 m/s
	mittlere Verweilzeit	90 min
	Produkt	
	Granulatgröße	0,5 ... 0,6 mm
	Schüttdichte	1,05 g/cm <sup>3</sup>
15	Feuchtigkeit	≈ 1,5%
	Sphärizität	0,8

20 Anschließend erfolgt die Sinterung. Das erhaltene Kugelmateriel wird als Strahlmateriel zur Oberflächenver-  
gütung eingesetzt.

## Patentanspruch

25 Verfahren zur Herstellung von keramischen Kugeln mit hoher Sphärizität, **dadurch gekennzeichnet**, daß  
zunächst ein keramisches Vorlagemateriel mit einer Korngröße von 25 bis 50% des angestrebten Kugel-  
durchmessers in der Wirbelschicht auf die annähernd doppelte Korngröße aufgebaut wird und danach in  
einer zweiten Etappe das so behandelte Materiel mit hoher Verweilzeit im Wirbelgranulator durch Aufdü-  
sen einer dünnen keramischen Suspension mit einem Feststoffgehalt  $\leq 30$  M% auf den endgültigen Kugel-  
30 durchmesser gebracht wird, wobei der Bindemittelanteil der Suspension und die Wirbeldichte so eingestellt  
werden, daß in der Wirbelschicht ein Gleichgewicht zwischen Granulataufbau und -abrieb im Bereich der  
Zielkugelgröße besteht und danach die Sinterung und gegebenenfalls die Nachbearbeitung erfolgt.

35

40

45

50

55

60

65